



D5

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07053770 A

(43) Date of publication of application: 28.02.85

(51) Int. Cl.

C08K 3/32  
C08L101/00

(21) Application number: 05218000

(22) Date of filing: 10.08.83

(71) Applicant: TOAGOSEI CO LTD ARON KASEI  
CO LTD(72) Inventor: SUGIURA KOJI  
KATO HIDEKI  
TANASE MANABU  
HASEGAWA TADASHI(54) PRODUCTION OF ANTIBACTERIAL  
THERMOPLASTIC RESIN MOLDING

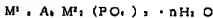
## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To produce a thermoplastic resin molding with an excellent antibacterial effect even when it is thick-walled by preparing particles of a thermoplastic resin contg. a large amt. of a specific inorg. metal phosphate antibacterial agent, compounding the particles with the same or another thermoplastic resin, and molding the resulting compsn.

**CONSTITUTION:** Particles are prepd. from a thermoplastic resin (A) having a wt. average mol.wt. of 10,000 or higher and contg. at least 30wt.% inorg. antibacterial agent comprising a compd. of the formula (wherein  $M^1$  is silver, copper, lead, etc., provided the valency is 1; A is an alkali metal, ammonium, hydrogen, etc., provided the valency is (n);  $M^2$  is a tetravalent metal; (a) and (b) are each a positive number satisfying the relation:  $1a+nb=1$ ; and  $O_{2n+8}$ ). The particles and a thermoplastic resin (B) of the same kind as or different from resin A are compounded and molded to give a molding. The compd. is pref. a crystalline compd. comprising ions which form a three-dimensional network structure since such a compd. is resistant to discoloration by sun light. Silver is esp. pref. as  $M^1$ , and

so are Zr and Ti as  $M^2$ . Resin A poor in compatibility with resin B is pref. since such a resin comes out easily to the surface of the molding.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO



(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/32	K A G			
C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-218000	(71) 出願人 000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22) 出願日 平成5年(1993)8月10日	(71) 出願人 000000505 アロン化成株式会社 大阪府大阪市西区土佐堀一丁目4番8号
	(72) 発明者 杉浦 晃治 愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東 亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所 内

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 抗菌性熱可塑性樹脂成形体の製造方法

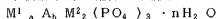
## (57) 【要約】

【目的】 特定のリン酸塩系無機系抗菌剤を含有し、優れた抗菌性を発揮することができる熱可塑性樹脂成形体を効率良く得る製造方法を提供する。

【構成】  $Ag_x Na_b Zr_2 (PO_4)_3$  ( $a+b=1$ ) 等の無機系抗菌剤からなる無機充填剤を30重量%以上含有させた、重量平均分子量が10000以上である熱可塑性樹脂(A)を成形してなる粒状物を、熱可塑性樹脂(A)と同一か又は異なる熱可塑性樹脂(B)に配合して成形する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)で表わされる無機系抗菌剤からなる無機充填剤を30重量%以上含有させた、重量平均分子量が10000以上である熱可塑性樹脂(A)を成形してなる粒状物を、熱可塑性樹脂(A)と同一か又は異なる熱可塑性樹脂(B)に配合して成形す



( $M^1$  は銀、銅、亜鉛、錫、水銀、鉛、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、碲素、アンチモン、ビスマス、バリウム、カドミウム及びクロムから選ばれる少なくとも1種の金属イオン(イオン価を1価とする)であり、Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン及び水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオン(イオン価をm価とする)であり、 $M^2$  は4価金属であり、a及びbはいずれも1a+m+b=1を満たす正数であり、nは0≤n≤6を満たす数である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は特定の無機系抗菌剤を配合した熱可塑性樹脂からなる抗菌性熱可塑性樹脂成形体の製造方法に関する。更に詳しくは加工時、保存時及び使用時に経時的に変色が極めて少なく、且つ安定して抗菌効果を示す抗菌性熱可塑性樹脂成形体の製造方法に関するものであり、得られた成形体は防かび、防藻性及び抗菌性を必要とされる各種のプラスチック製品として使用することが可能なものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来から無機系の抗菌剤として、銀や銅等の抗菌性を示す金属を活性炭、アパタイト、ゼオライト等に担持させたものが知られている。これらは有機系の抗菌剤と比較して安全性が高いうえ、揮発及び分解しないため抗菌効果の持続性が長く、しかも耐熱性にすぐれる特徴を有している。そのため、これらの抗菌剤と各種高分子化合物とを混合することにより抗菌性樹脂組成物とし、これを用いて繊維状、フィルム状又は各種形状成形体等に加し、各種用途に用いられている。しかし、一般に無機系抗菌剤及び樹脂からなる抗菌性樹脂組成物は、保存時、使用時又は加工時に変色し、外観上の変化ばかりでなく、樹脂自身が質的に変化することで、樹脂の劣化を伴うことが多いという問題がある。

【0003】これらの問題を解決するために特定のリン酸塩系化合物が提案されている(特開平3-83905、特開平3-83906)。上記公開特許公報に記載されている特定のリン酸塩系化合物からなる抗菌剤は各種高分子と混合することにより、抗菌効果を長時間持続させることができ、しかも、加工時、保存時又は使用時においても樹脂組成物の変色、劣化を起こさない。

【0004】しかし、上記の特定のリン酸塩系化合物からなる無機系抗菌剤を添加した抗菌性樹脂組成物は、フ

ることを特徴とする抗菌性熱可塑性樹脂成形体の製造方法。(但し、熱可塑性樹脂(A)がポリオレフィン樹脂であって、熱可塑性樹脂(B)がABS系樹脂であり、かつ無機充填剤の全てが前記無機系抗菌剤である上記製造方法を除く。)

## 【1】

フィルム状および繊維状等の比較的大表面積の大きい形状に成形する場合では、無機系抗菌剤粒子が樹脂成形体の表面に露出する確立が高いため、樹脂組成物に対し1重量%程度の無機系抗菌剤を配合し、公知の方法で成形するのみで充分な抗菌効果が発揮されるが、射出成形、押し出し成形などで得られた、嵩高比較的大表面積が小さい形状を有する一般の樹脂成形体では、成形用樹脂中に直接無機系抗菌剤を添加したり、又は予め無機系抗菌剤を適当な樹脂と配合してマスターバッチを形成し、これを成形用樹脂と配合する等の公知の方法で成形する場合には、樹脂成形体の表面に抗菌剤が露出せず、本来抗菌剤が有する抗菌効果を充分に発揮させることができないという問題があり、その改善が望まれている。

【0005】また、上記のような問題は、射出成形体又は押し出し成形体のみならず、繊維状又はフィルム状であっても太い繊維や厚いフィルムにおいては、同様の傾向がみられる。

【0006】一方、無機系抗菌剤をワックス類と混合し、混合により生じる熟又は/及び加熱により溶けた該ワックス類で無機系抗菌剤を被覆することにより、無機系抗菌剤粒子の樹脂用マスターバッチを得て、これを成形用樹脂に練り混むことにより、安定した抗菌力を得る方法が提案されている(特開平3-215527)。しかし、この方法では、成形用樹脂より融点が高いワックス類を使用しているため、射出成形機等の一時的な装置で成形する場合、成形用樹脂とワックス類とを均一に混合した成形物を得難いという問題がある。

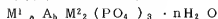
## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は特定のリン酸塩系無機系抗菌剤を含有し、優れた抗菌性を発揮することができる熱可塑性樹脂成形体を効率良く得ることができ、製造方法を提供することを課題とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、無機系抗菌剤からなる無機充填剤を一定量以上使用し、これを特定の方法で熱可塑性樹脂に配合して成形することが極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、下記一般式(1)で表わされる無機系抗菌剤からなる無機充填剤を30重量%以上含有させた、重量平均分子量が10000以上である熱可塑性樹脂(A)を成形してなる粒状物を、熱可塑性樹脂(A)と同一か又は異なる熱可塑性樹脂(B)に配合して成形す

ることを特徴とする抗菌性熱可塑性樹脂成形体の製造方法である。〔但し、熱可塑性樹脂(A)がポリオレフィン樹脂であって、熱可塑性樹脂(B)がABS系樹脂で



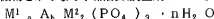
〔M<sup>1</sup>は銀、銅、亜鉛、錫、水銀、鉛、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、砒素、アンチモン、ビスマス、バリウム、カドミウム及びクロムから選ばれる少なくとも1種の金属イオン(イオン価を1価とする)であり、Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン及び水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオン(イオン価をm価とする)であり、M<sup>2</sup>は4価金属であり、a及びbはいずれも1 a+m+b=1を満たす正数であり、nは0 ≤ n ≤ 6を満たす数である。〕

【0009】以下、本発明について詳細に説明する。

#### ○無機充填剤

本発明における無機充填剤は、以下に詳述する特定の無機系抗菌剤からなり、その微粉体が最も好適である。

【0010】本発明における無機充填剤は、無機系抗菌剤又はこれとその他の無機物とからなり、無機系抗菌剤



〔M<sup>1</sup>は銀、銅、亜鉛、錫、水銀、鉛、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、砒素、アンチモン、ビスマス、バリウム、カドミウム又はクロムから選ばれる少なくとも1種の金属イオン(イオン価を1価とする)であり、Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオン(イオン価をm価とする)であり、M<sup>2</sup>は4価金属であり、nは0 ≤ n ≤ 6を満たす数であり、a及びbはいずれも1 a+m+b=1を満たす正数である。〕

【0012】上記一般式〔1〕で示される化合物は、アモルファス又は空間群R3 Cに属する結晶性化合物であり、各構成イオンが3次元網目状構造を作る化合物を表す。本発明に用いるリン酸塩系化合物としては、日光に暴露したときの変色が少ないことから、3次元網目状構造を有する結晶性化合物が好ましい。上記一般式〔1〕におけるM<sup>1</sup>は、いずれも防かび、抗菌性及び防藻性を示す金属として知られたものであり、これらの中で銀は、安全性の他、防かび、抗菌性及び防藻性を高めることができる金属として特に有効である。

【0013】上記一般式〔1〕におけるAは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、好ましい具体例には、リチウム、ナトリウム及びカリウム等のアルカリ金属イオン、マгнеシウム又はカルシウム等のアルカリ土類金属イオン又は水素イオンがあり、これらの中では、化合物の安定性及び安価に入手できる点からカリウム、ナトリウム、アンモニウムイオン及び水素イオンが好ましいイオンである。

あり、かつ無機充填剤の全てが前記無機系抗菌剤である上記製造方法を除く。〕

#### 〔1〕

の好ましい含有量は、20wt%以上、より好ましくは40wt%以上である。無機充填剤中の無機系抗菌剤の含有量が低いと、所定の抗菌性を樹脂成形体に発揮させるために、無機充填剤を多量に熱可塑性樹脂(B)に混合することが要求され、その結果熱可塑性樹脂(B)の特性を損なう恐れがあり、好ましくない。無機系抗菌剤以外の成分を含有する無機充填剤を用いる場合、無機系抗菌剤とそれ以外の成分を混合して、無機系抗菌剤を含有する無機充填剤を予め調製する方法、或いは粒状物を成形する際に、熱可塑性樹脂(A)、無機系抗菌剤以外の成分及び無機系抗菌剤を同時に混合する方法等があり、無機系抗菌剤及びこれ以外の成分の混合順序に制限はない。

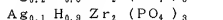
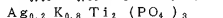
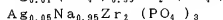
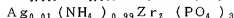
#### 【0011】○無機系抗菌剤

本発明における無機系抗菌剤は、下記一般式で表わされる化合物である。

#### 〔1〕

【0014】上記一般式〔1〕におけるM<sup>2</sup>は、4価金属であり、好ましい具体例には、ジルコニウム、チタン又は錳があり、化合物の安全性を考慮すると、ジルコニウム及びチタンは、特に好ましい4価金属である。

【0015】上記一般式〔1〕のリン酸塩系化合物の具体例として、以下のものがある。

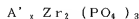


又、化合物1モル当たりの銀イオンの電荷量と同じ電荷量になるようにしながら、上記各式におけるAgをZn、Mn、Ni、Pb、Hg、Sn、又はCuと置換した化合物等がある。

【0016】本発明に用いるリン酸塩系化合物を合成する方法には、焼成法、湿式法及び水熱法等があり、例えば以下のようにして容易に得ることができる。

#### ・網目状構造リン酸塩の合成

焼成法により合成する場合、炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)又は炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)等のアルカリ金属を含有する化合物、酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)等のジルコニウムを含有する化合物及びリン酸二水素アンモニウム(NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)等のリン酸塩を含有する化合物を、モル比で約1:4:6となるように混合し、これを1100~1400℃で焼成することにより、一般式〔2〕



(A' はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又はアンモニウムイオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオであり、xはA' が1個であるときは1であり、A' が2個であるときは1/2である) で示される化合物を得る。これを、室温〜100℃において、適当な濃度で銀イオンを含有する水溶液中に浸漬することにより、一般式〔1〕で示される化合物を得る。なお、一般式〔1〕におけるAイオンが水素イオンである化合物は、上記一般式〔2〕で表される化合物を、室温〜100℃における硝酸、硫酸及び塩酸等の無機酸水溶液中に浸漬することにより、一般式  $H_{(1-x)} A'_x M_2 (PO_4)_3$  (zは0又は1未満の数) で示される化合物〔3〕を得、更にこれを適当な濃度で銀イオンを含有する水溶液中に浸漬することにより、一般式〔1〕で示される化合物を得る。

【0017】また、湿式法により合成する場合、オキシ塩化ジルコニウム水溶液を攪拌しながら、その中にシュウ酸を加え、さらにリン酸を加える。苛性ソーダ水溶液にて反応液のpHを3に調整し、10時間加熱還流後、沈澱物をろ過、水洗、乾燥、粉碎し、細目状リン酸ジルコニウム  $[NaZr_2 (PO_4)_3]$  を得る。これを適当な濃度で抗菌性金属を含有する水溶液中に浸漬することにより、一般式〔1〕で示される化合物を得る。

【0018】また、抗菌性及び耐水性が極めて優れた抗菌剤を得るためには、上記一般式〔1〕で表わされる上記リン酸四価金属塩として、抗菌性金属イオンと共に水素イオンを担持させた化合物を調整し、これを更に焼成することが好ましい。リン酸四価金属塩がアンモニウムイオンを有する場合は、焼成によりアンモニウムイオンが熱分解して水素イオンが残るため、リン酸四価金属塩に水素イオンを担持させる必要はない。一方、リン酸四価金属塩がアンモニウムイオンを有しないか、極めて少量しか有しない場合、リン酸四価金属塩に水素イオンを担持させる方法には酸性溶液に浸漬させる方法がある。酸性溶液の好ましい具体例として、塩酸、硫酸、硝酸等の水溶液がある。酸性溶液の酸濃度、温度、浸漬時間は、特に制限はないが、一般に酸濃度が高いほど、短時間で水素イオンを担持させることができることから、好ましい酸濃度は0.1N以上であり、好ましい処理温度は40℃以上、より好ましくは60℃〜100℃であり、浸漬時間は10分以上、より好ましくは60分以上である。

【0019】焼成工程は、リン酸四価金属塩に抗菌性金属イオン及び水素イオン又はアンモニウムイオンを担持させた後に実施することが、抗菌剤の化学的及び物理的安定性を向上させ、変色を高度に防止した抗菌剤を得るために好ましい。また、この焼成工程により、抗菌剤に付着していた水分がほとんど存在しなくなるために、樹脂への加工性が向上する。焼成温度は500〜1300

〔2〕

℃、好ましくは600〜1000℃、より好ましくは700〜900℃で焼成すると良い。500℃未満の温度で焼成すると、抗菌剤の化学的及び物理的安定性を向上させることが不十分であり、1300℃以上で焼成すると抗菌性が低下する、あるいは微粒子状のリン酸四価金属塩が融着し、微粒子状の抗菌剤を得られなくなる恐れがある。焼成時間に特に制限はなく、通常1〜20時間の焼成により十分な効果が得られる。昇温速度及び降温速度についても、特に制限はなく、焼成炉の能力、生産性等を考慮して適宜調整することができる。

【0020】防かび、抗菌性及び防藻性を発揮させるには、一般式〔1〕におけるaの値は大きい方がよいが、aの値が0.001以上であれば、充分に防かび、抗菌性及び防藻性を発揮させることができる。しかし、aの値が0.001未満であると、防かび、抗菌性及び防藻性を長時間発揮させることが困難となる恐れがあるので、aの値を0.01以上の値とすることが好ましい。又、経済性を考慮すると、aの値は0.5以下が適当である。

【0021】本発明で用いるリン酸塩は熱及び光の暴露に対して安定であり、500℃、場合によっては800℃〜1100℃までの加熱後であっても構造及び組成が全く変化せず、紫外線の照射によっても何等変色を起こさない。又、本発明で用いるリン酸塩は、液体状態にある水と接触し、酸性溶液中でも骨格構造の変化がみられない。従って、各種成型加工物を得る際の加工及び保存、さらには従来の抗菌剤のように、使用時に、加熱温度あるいは選光条件等の制約を受けることがない。

【0022】無機充填剤において、上記の特定の無機系抗菌剤以外の成分の好ましい具体例としては、カーボン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩、硫酸バリウムなどの硫酸塩、酸化鉄、酸化アルミ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、シリカなどの酸化物、アルミニウム、金、鉄、亜鉛、銅などの金属、水酸化アルミ、消石灰などの水酸化物、カオリン、カオリン、マイカ、ゼオライト、ケイソウ土、セリサイト、ハロイサイトなどの粘土、塩基性マグネシウム、ケイ酸塩などがある。これらの成分は、いずれも樹脂用添加剤であり、顔料、構造強化材、難燃剤又は増量剤等として知られているものである。なお、無機充填剤を構成する微粉末は、各種の形状を取り得るものであり、具体的形状として例えば球状、柱状、円盤状、繊維状、針状、ウイスカー状及びバレーン（中空粒子）状等がある。

【0023】〇熱可塑性樹脂(A)

本発明における熱可塑性樹脂(A)は、予め無機充填剤と混合して軟状物を成形するために配合する樹脂であり、天然性樹脂、合成樹脂又は半合成樹脂の何れであ

てもよい。好ましい具体例として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ABS樹脂、AS樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリビニルアルコール、EVA、セルロース系プラスチック、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリカーボネイト及びシリコン樹脂等がある。無機充填剤と熱可塑性樹脂(A)との成形物である粒状物を効率良く得るためには、熱可塑性樹脂(A)は、粘度法による重量平均分子量が10000以上である必要がある。この分子量が、10000未満の場合、成形工程において、熱可塑性樹脂(A)と熱可塑性樹脂(B)を均一に混合した成形体を効率良く得ることができない。熱可塑性樹脂(A)は、成形体を形成する樹脂〔熱可塑性樹脂(B)と略す〕と同種であってもよく、又異なっていてもよい。熱可塑性樹脂(B)と同種の熱可塑性樹脂(A)を用いれば、熱可塑性樹脂(B)に特有の物性が損なわれないという特徴があり、一方、熱可塑性樹脂(B)と異なり、熱可塑性樹脂(B)との相溶性が乏しい熱可塑性樹脂

(A)を用いれば、その熱可塑性樹脂(A)は樹脂成形体の表面に出やすい傾向があり、結果として樹脂成形体の抗菌性を高めることが可能である。本発明における熱可塑性樹脂(B)は、特に制限はないが、メルトインデックスフローの高いもののほうが、本発明による樹脂成形体の抗菌性を高める傾向があるので、熱可塑性樹脂(A)として、熱可塑性樹脂(B)よりメルトインデックスフローの高い樹脂を用いることが好ましい。

【0024】○熱可塑性樹脂(B)  
本発明における熱可塑性樹脂(B)は、無機充填剤と熱可塑性樹脂(A)との成形物である粒状物と共に混合して、本発明の成形体を成形するために配合する樹脂である。本発明において用いることができる樹脂の種類は、熱可塑性樹脂(A)と同じである。

【0025】また、熱可塑性樹脂(B)は単一の樹脂からなるものに限定されず、他の樹脂又はラバー等とブレンドすることもできる。さらに、熱可塑性樹脂(B)の物性を調整するために、必要に応じて種々の他の添加剤を混合することもできる。好ましい具体例としては、顔料、染料、酸化防止剤、耐光安定剤、燐酸化剤、帯電防止剤、発泡剤、耐衝撃強化剤、ガラス繊維、防湿剤及び増量剤等がある。また、無機系抗菌剤以外に、有機系抗菌・防カビ剤を別に添加することにより、抗菌効果の即効性及び効力増加をはかることもできる。これらの添加剤の好ましい配合割合は、熱可塑性樹脂(B)100重量部(以下単に部と略す)当たり10部定である。

【0026】○粒状物の成形方法  
本発明の方法では、まず無機系抗菌剤を含有する無機充填剤を、熱可塑性樹脂(A)と特定割合で混合し、これを公知の成形方法により粒状に成形する。

【0027】

○無機充填剤と熱可塑性樹脂(A)との混合及び成形  
無機充填剤と熱可塑性樹脂(A)との混合方法及び成形方法は、いずれの公知の方法をも採用できる。例えば、パウダー状又はペレット状の熱可塑性樹脂(A)と無機充填剤とをヘンシェルミキサーで混合した後、押し出し成形機にて粒状に成形する方法、無機充填剤と熱可塑性樹脂(A)をニーダーで混合後、粒状化する方法、及び熱可塑性樹脂(A)を加熱溶解し、液状化した後に無機充填剤を添加し、混合した後、冷却することにより固化し、粒状化する方法等がある。また、これらの混合の際に、公知の分散剤を更に適量配合してもよく、例えば無機充填剤と分散剤を混合し、粒状化したものを熱可塑性樹脂(A)と混合し粒状に成形する方法がある。

【0028】○粒状物における無機充填剤の配合割合  
粒状物における無機充填剤の配合割合は、粒状物100部当たり30部以上であり、好ましくは70部以下である。無機充填剤が30部未満では、抗菌性に優れた樹脂成形体を得ることができない。一方、無機充填剤を70部より多く含有する粒状物を得ることは、通常の方法では容易ではない。従って、無機充填剤における無機系抗菌剤の前記含有量を考慮すると、粒状物における無機系抗菌剤の好ましい配合割合は、6~70重量％となる。

【0029】○粒状物の形状及び大きさ  
上記のようにして得られる粒状物の形状について、特に制限はなく、具体的な形状として、球状、角柱状、円柱状及び円盤状等がある。又、熱可塑性樹脂(B)と均一に混合した成形体を得るためには、粒状物と熱可塑性樹脂(B)とは、形状及び大きさが類似したものであることが望ましく、一般的には、1~5mmの大きさがよく、直径及び長さがこの範囲内である円柱状ペレットが最も好ましい。

【0030】○成形体の調製方法  
抗菌性熱可塑性樹脂成形体は、粒状物と熱可塑性樹脂(B)の特性に合わせて適当な温度及び圧力で、混合、混入又は混練りする方法によって容易に調製することができる。それらの具体的操作は常法により行えば良く、種々の形態に成形することができる。具体的な成形方法の例としては、押し出し成形、射出成形、カレンダー加工、真空成形及び発泡成形等があり、あらゆる公知の加工技術と機械が使用可能である。

【0031】○成形体における無機系抗菌剤の濃度  
無機系抗菌剤の好ましい濃度は、成形体100部当たり0.01~10部である。0.01部未満では、成形体に十分な抗菌性を発揮させることが困難となる恐れがあり、10部を越えて添加しても抗菌性の大きな向上はなく、寧ろ成形体の他の物性を悪くする恐れがある。

【0032】○成形体を作製する際の粒状物の配合割合  
成形体を作製する際の熱可塑性樹脂(B)に対する粒状物の好ましい配合割合は、成形体における無機系抗菌剤の含有割合が上記の範囲になるように、粒状物中の無機

系抗菌剤の配合割合に基づいて適宜定めればよい。尚、熱可塑性樹脂(A)と熱可塑性樹脂(B)が異なり、相互の相溶性が乏しい場合には、成形体が不均一になることもある。そのような場合には、粒状物の配合割合を、成形体100部当たり20部以下、より好ましくは10部以下にするとうまい。

【0033】粒状物の熱可塑性樹脂(B)への配合と配合物の成形方法は、公知の方法をどれも採用できる。なお、粉末状の熱可塑性系樹脂(B)を用いると、成形が困難となる恐れがあるうえ、充分な抗菌効果が得られない恐れがあるため、熱可塑性系樹脂(B)は、本発明における粒状物と同様にペレット状の成形物として配合し成形することが好ましい。

【0034】この様にして得られた抗菌性樹脂成形体は、その成分である無機系抗菌剤が化学的および物理的に優れた安定性を有しているため、安全性及び加工性に優れる。その上、抗菌剤と樹脂との混合時、及びその後の抗菌性樹脂組成物の保存時又は使用時に劣化することがなく、厳しい環境下においても長期間防かび、抗菌性及び防汚性を有する。

【0035】○用途  
本発明により得られる抗菌性熱可塑性樹脂成形体は、防かび、防藻及び抗菌性を有する樹脂成形体が必要とされる種々の分野で有効である。具体的用途としては、例えば弱電関係では冷蔵庫、掃除機、洗濯機、扇風機、VTR、テレビ、テープレコーダー、OA機器など、車関係の内外装、電話機、雑貨関係では住宅用品、各種容器、スポーツ用品、日用品、台所用品、風呂場用品、建材、光学機器、文房具、繊維製品、水処理用品などが挙げられる。

【0036】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

#### 【実施例】

##### 参考例1(抗菌剤の調製)

硫酸ジルコニウムの水溶液及びリン酸の水溶液をジルコニウムとリンのモル比が2:3になるように混合することにより沈澱物を生じさせ、水酸化ナトリウムの水溶液を用いてpHを2に調整した後、水熱状態で130℃、12時間加熱することにより、結晶性リン酸ジルコニウム( $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ )を得た。上記で得たリン酸塩系化合物をよく水洗後、硝酸銀及び1Nの硝酸水溶液に添加し、60℃で4時間攪拌した後、充分水洗、乾燥した。これを焼成炉にて750℃で4時間焼成した後、軽く粉砕することにより、抗菌剤A $\text{Zr}_{0.17}\text{Na}_{0.29}\text{H}_{0.64}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ を得た。得られた抗菌剤は0.72ミクロンの平均粒径を有する白色粉末である。

【0037】実施例1(抗菌性PP樹脂成形体の調製)  
参考例1にて調製した抗菌剤と低密度ポリエチレン(昭和電工株式会社製商品名ショウレックスM221)とを

抗菌剤と低密度ポリエチレンの合計重量100部当たり、抗菌剤が33.3部の割合で混合し、一軸押出機にて粒状物(直径約2mm×長さ約3mmの円柱)を成形した。この粒状物をポリプロピレン樹脂(徳山曹達株式会社製商品名ポリプロピレンMB240)に対し、混合物の全量100部当たり、粒状物が6部となる割合で混合し、これを名機製作所株式会社製射出成形機M-50A11-DMを用いて成形温度200℃で射出成形し、11cm×11cm×2mmのプレートを作製した(試料No.1)。

【0038】実施例2(抗菌性PP樹脂成形体の調製)  
実施例1の粒状物における低密度ポリエチレンに代えて、高密度ポリエチレン(昭和電工株式会社製エースポリマー5003BH)を用いた以外は、実施例1と同様にして、プレートを作製した(試料No.2)。

【0039】実施例3(抗菌性高密度ポリエチレン樹脂成形体の調製)

参考例1にて調製した抗菌剤と低密度ポリエチレン(昭和電工株式会社製、ショウレックスM221)を、抗菌剤と低密度ポリエチレンの合計重量100部当たり、抗菌剤が50部の割合で混合し、一軸押出機にて、粒状物(直径約2mm×長さ約3mmの円柱)を成形した。この粒状物を高密度ポリエチレン樹脂(昭和電工株式会社製エースポリマー5003BH)に対し、混合物の全量100部当たり、粒状物が4部となる割合で混合し、名機製作所株式会社製射出成形機M-50A11-DMを用いて成形温度200℃で射出成形し、11cm×11cm×2mmのプレートを作製した(試料No.3)。

【0040】実施例4(抗菌性高密度ポリエチレン樹脂成形体の調製)

実施例3における50部の抗菌剤に代えて、参考例1にて調製した抗菌剤の25部と炭酸カルシウムの25部からなる混合物を用い、粒状物の混合割合を4部に代えて8部とした以外は実施例3と同様にしてプレートを作製した(試料No.4)。

##### 【0041】

##### 実施例5(抗菌性低密度ポリエチレン樹脂)

実施例1において粒状物に配合するポリプロピレンを低密度ポリエチレンに代えた以外は実施例1と同様にしてプレートを作製した(試料No.5)。

##### 【0042】

##### 実施例6(抗菌性低密度ポリエチレン樹脂)

実施例2において粒状物に配合するポリプロピレンを低密度ポリエチレンに代えた以外は実施例2と同様にしてプレートを作製した(試料No.6)。

【0043】実施例7(抗菌性高密度ポリエチレン樹脂成形体の調製)

実施例3における50部の抗菌剤に代えて、参考例1にて調製した抗菌剤の25部と酸化チタン(石原産業株式会社製商品名CR-80)の25部からなる混合物を用

い、粒状物の混合割合を4部に代えて2部とし、高密度ポリエチレン樹脂に代えて、ABS樹脂（電気化学工業株式会社製商品名：GTR-10）を用いた以外は実施例3と同様にしてプレートを作製した（試料No. 7）。

#### 【0044】

比較例（抗菌性高密度ポリエチレン樹脂成形体の調製）  
比較のため抗菌剤を混合せずにポリプロピレン樹脂のみのプレートを作成した（試料No. 8）。

#### 【0045】試験例（抗菌性評価方法）

実施例1～7及び比較例で作製したプレートの抗菌力を、以下の方法により評価した。被検菌には大腸菌を用い、プレートを3cm×3cmに切り、プレート1枚当

りの菌数が $10^4 \sim 10^5$  個となるように菌液を表面に一樣に接種し、27℃で保存した。3時間保存した後、菌数測定用培地（SCDLP液体培地）で供試品片上の残菌を洗い出し、この洗液を試験液とした。この試験液について、菌数測定用培地を用いる混釈平板培養法（37℃2日間）により生菌数を測定した。上記のようにして得られた抗菌性試験の結果を表1に示した（単位は個/mlである）。なお、これらの試験結果と共に、各試験で用いた菌液の菌数（初発菌数）及び対照菌数（菌液をシャーレ内で27℃、3時間保管した後の菌数）も併せて示した（単位はいずれも個/mlである）。

#### 【0046】

【表1】

試料No.	初発菌数	対照菌数	試験結果
1	$1.9 \times 10^5$	$1.3 \times 10^5$	$10^4$ 以下
2	$1.9 \times 10^5$	$1.3 \times 10^5$	$10^4$ 以下
3	$8.5 \times 10^5$	$5.3 \times 10^5$	$10^4$ 以下
4	$8.5 \times 10^5$	$5.3 \times 10^5$	$10^4$ 以下
5	$9.8 \times 10^5$	$6.2 \times 10^5$	$1 \times 10^3$
6	$9.8 \times 10^5$	$6.2 \times 10^5$	$3.8 \times 10^3$
7	$5.2 \times 10^4$	$3.3 \times 10^4$	$4.0 \times 10^2$
8	$8.5 \times 10^5$	$5.3 \times 10^5$	$3.3 \times 10^5$

#### 【0047】

【発明の効果】本発明により、高い抗菌効果を発揮する

抗菌性熱可塑性樹脂成形体を効率よく得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 秀樹

愛知県名古屋市中港区船見町1番地の1 東  
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所  
内

(72)発明者 棚瀬 学

愛知県名古屋市中港区船見町1番地の74 ア  
ロン化成株式会社技術研究所内

(72)発明者 長谷川 正

愛知県名古屋市中港区船見町1番地の74 ア  
ロン化成株式会社技術研究所内